

(4)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302521

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.Cl.

C08L 67/04  
C09J167/04  
// C08J 5/00

(21)Application number : 10-131324

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 23.04.1998

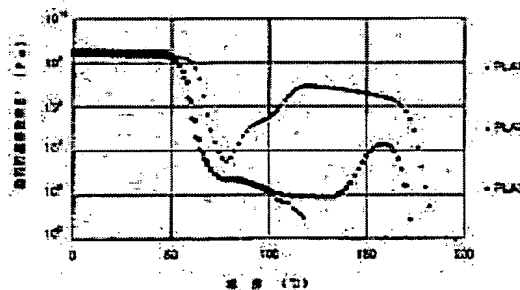
(72)Inventor : URAYAMA YUJI  
KANAMORI KENJI  
ISHIHARA JIRO  
KOSEKI HIDEKAZU

## (54) POLYLACTIC ACID COMPOSITION AND ITS MOLDING PRODUCT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polylactic acid composition comprising a lactic acid being a biodegradable resin, having excellent moldability and processability.

SOLUTION: This polylactic acid composition comprises a high crystalline polylactic acid (A) and a low crystalline or amorphous polylactic acid (B) in the weight ratio of the component (A)/(B) of 10/90-90/10, has a storage elastic modulus by a test (JIS-K 7,198B method) related to the temperature dependence of dynamic viscoelasticity, in a temperature range of at least 30° C, of  $\leq 6 \times 10^6$  and in the region of  $\pm 0.5 \times 10^6$  Pa and is stable. The temperature dependence curve of the storage elastic modulus (E') has a so-called 'a rubber-like flat part'.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A polylactic acid composition where a storage modulus in an examination (the JIS-K7198B method) on the temperature dependence of dynamic viscoelasticity migrated to at least 30 \*\* temperature requirement, and is stable in below  $6 \times 10^6$  Pa. [Claim 2]The polylactic acid composition according to claim 1 in which said storage modulus is stable in the range of  $0.5 \times 10^6$  Pa in below  $6 \times 10^6$  Pa. [Claim 3]A polylactic acid composition given in Claim 1 or the 2nd clause characterized by comprising the following.

High crystallinity polylactic acid (A).

A low crystal or amorphous polylactic acid (B).

[Claim 4]The polylactic acid composition according to claim 3 the amount of heat of fusion in the melting point by a transition-temperature measuring method (JIS-K7121) of a plastic is 10 or more J/g about high crystallinity polylactic acid (A), and is [ polylactic acid composition ] less than 10 J/g about a low crystal or amorphous polylactic acid (B). [Claim 5]A polylactic acid composition given in Claim 3 or the 4th clause which high crystallinity polylactic acid (A), a low crystal, or amorphous polylactic acid (B) includes with a weight percentage of (A)/(B) = 10 / 90 - 90/10. [Claim 6]An injection molding article which becomes any 1 clause of the Claims 1-5 clauses from a polylactic acid composition of a description, An extrusion cast, a vacuum pressure sky cast, a blow molding article, fiber, multifilament, a monofilament, a rope, a net, textiles, knitting, a nonwoven fabric, a film, a sheet, a lamination, a container, foam, several kinds of parts, or other casts.

[Claim 7]Adhesives or a binder which becomes rather than becoming any 1 clause of the Claims 1-5 clauses from a polylactic acid composition of a description.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention is crossed to at least 30 \*\* temperature requirement, and relates to the polylactic acid composition whose storage modulus (E') in the examination (the JIS-K7198B method) on the temperature dependence of dynamic viscoelasticity is stable in below  $6 \times 10^6$  Pa. This invention relates also to the various casts, the adhesives, or the binder which consists of this polylactic acid composition.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, from the standpoint of natural environment protection, the biodegradation resin polymer disassembled in natural environment and its mold goods are called for, and research of natural decomposition nature resin, such as aliphatic polyester, such as polylactic acid, is done actively.

[0003]Polylactic acid is a polycondensation body of the lactic acid which has an optical activity center. Polylactic acid differs in that crystallinity with the optical purity of the lactic acid which constitutes this polymer. Although an elastic modulus is [ a vitreous state ] high in a field 50 \*\* or less, if polylactic acid with high optical purity, i.e., high crystalline polylactic acid, exceeds glass transition temperature, it will change to a rubbery state and an elastic modulus will fall. If the transition field is exceeded, it will crystallize gradually, an elastic modulus will increase again, and a rubbery state will not be maintained. [0004]On the other hand, in a field 50 \*\* or less, by a vitreous state, although an elastic modulus is high, if glass transition temperature is exceeded, a rubbery state cannot be maintained, but an elastic modulus falls greatly, and it is inferior to processability, the polylactic acid, i.e., the polylactic acid of amorphism nature, with low optical purity. [0005]Even if it adjusts optical purity minutely, it is already known for single polymer that it is difficult to obtain a rubber-like flat part about the temperature dependence of an elastic modulus (the Society of Polymer Science, Japan proceedings, the 46th volume, No. 14, 3865-3866 pages (1997)). Therefore, in single polymer, processability -- the working temperature region at the time of a fabricating operation is narrow -- is low. It is hard to use as adhesives or a binder. In such the actual condition, polylactic acid excellent in molding workability was demanded.

[0006]

[Problem to be solved by the invention]Then, the purpose of this invention is polylactic acid which is biodegradable resin, and there is in providing the polylactic acid composition excellent in molding workability.

[0007]

[Means for solving problem]This invention persons by blending two sorts of different crystalline polylactic acid wholeheartedly as a result of examination, It found out that the constituent which has the rubber-like flat part where the storage modulus (E') of the examination (the JIS-K7198B method) on the temperature dependence of dynamic viscoelasticity was stabilized above 60 \*\* was obtained, and this invention was reached.

[0008]That is, the polylactic acid composition of this invention is a polylactic acid composition where the storage modulus (E') in the examination (the JIS-K7198B method) on the temperature

dependence of dynamic viscoelasticity migrated to at least 30 °C temperature requirement, and is stable in below  $6 \times 10^6$  Pa. Here, said storage modulus is below  $6 \times 10^6$  Pa, and "being stabilized below in  $6 \times 10^6$  Pa" means being stable in the range of  $0.5 \times 10^6$  Pa.

[0009]It is required to have migrated to at least 30 °C temperature requirement, and for the storage modulus ( $E'$ ) to be stable from a viewpoint of the molding workability of polylactic acid. Migrated to a not less than 35 °C temperature requirement preferably, and it is that the storage modulus ( $E'$ ) is stable.

[0010]Thus, it the polylactic acid composition of this invention not only has biodegradability, but fits the use of a film, mold goods, adhesives, etc. as thermoplastic elastomer by having what is called a "rubber-like flat part" on the temperature dependence curve of a storage modulus ( $E'$ ).

[0011]Such a polylactic acid composition is a polylactic acid composition which consists of high crystallinity polylactic acid (A) in which optical purity differs, and a low crystal or amorphous polylactic acid (B), and has the features, such as absorptivity in the living body and biodegradability.

[0012]In this invention, polylactic acid (A) and polylactic acid (B) are polymer which comprises only a monomeric unit of L-lactic acid and/or D-lactic acid origin substantially. A "real target" means here being a range which does not spoil the effect of this invention and not originating in L-lactic acid or D-lactic acid, and that other copolymerization monomeric units may be included. Generally other copolymerization monomeric units in polylactic acid (A) and polylactic acid (B) have a preferred quantity up to about 20 mol %.

[0013]As such other copolymerization monomer components, They are a lactic acid monomer or lactide, and other copolymerizable monomer components, Dicarboxylic acid, polyhydric alcohol, hydroxycarboxylic acid, lactone, etc. with the functional group of two or more ester bond plasticities; And various polyester, various polyether, various polycarbonate, etc. which comprise the constituent of these versatility are mentioned.

[0014]As dicarboxylic acid, succinic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, etc. are mentioned.

[0015]Aromatic polyhydric alcohol, such as what carried out the addition reaction of the ethylene oxide to a bisphenol as polyhydric alcohol, Ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, hexandiol, Octanediol, glycerin, sorbitan, trimethylolpropane, Ether glycols, such as aliphatic polyhydric alcohol, such as neopentyl glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol, etc. are mentioned.

[0016]As hydroxycarboxylic acid, what is indicated to glycolic acid, hydroxybutylcarboxylic acid, and other JP,H6-184417,A is mentioned.

[0017]As lactone, glycolide, epsilon-caprolactone glycolide, epsilon-caprolactone, beta propiolactone, delta-butyrolactone, beta- or gamma-butyrolactone, PIBARO lactone, delta-valerolactone, etc. are mentioned.

[0018]As a manufacturing method of polylactic acid (A) and polylactic acid (B), known arbitrary polymerization methods are employable. Being known most typically may carry out the condensation polymerization of the lactic acid directly, although it is the method (the lactide method) of carrying out ring opening polymerization of the lactide which is an anhydrous cyclic dimer of lactic acid. Organotin compounds, such as octylic acid tin, are usually used for a polymerization reaction.

[0019]As a molecular weight of polylactic acid (A) and polylactic acid (B), it is weight average molecular weight and the range of 50,000-1,000,000 is preferred. If less than this range, when it will not be revealed enough and a mechanical characteristic etc. will exceed, it tends to be inferior to processability.

[0020]When polylactic acid consists only of a monomeric unit originating in L-lactic acid, or when consisting only of a monomeric unit originating in D-lactic acid, by crystallinity, a polymer has a high-melting point and is used as high crystallinity polylactic acid (A) in this invention.

[0021]Since the crystallinity and the melting point of polylactic acid (A) can be adjusted free by changing the ratio (it is called a L/D ratio for short) of the monomeric unit of L-lactic acid and D-lactic acid origin, according to a use, it becomes possible to control the practical use

characteristic.

[0022]On the other hand, when the optical purity of the lactic acid in which polylactic acid constitutes polymer is low, crystallinity is low, or does not have the melting point, but a polymer is used as a low crystal or amorphous polylactic acid (B) in this invention.

[0023]Thus, the crystallinity of polylactic acid is closely connected with the optical purity of the lactic acid which constitutes polymer. For example, high crystallinity polylactic acid (A) is not less than 80% of optical purity, and is not less than 90% of optical purity preferably. A low crystal or amorphous polylactic acid (B) is less than 80% of optical purity, and is less than 70% of optical purity preferably.

[0024]Optical purity (it calls for short the following OP) of polylactic acid is calculated with a following formula.

$$OP(\%) = 100 \times ([L] - [D]) / ([L] + [D]) \text{ or } OP(\%) = 100 \times ([D] - [L]) / ([L] + [D])$$

Here, as for [L], L-lactic acid molar concentration of polylactic acid and [D] express D-lactic acid molar concentration of polylactic acid.

[0025]The crystallinity of polylactic acid is related also to the amount of heat of fusion in the melting point by a transition-temperature measuring method (JIS-K7121) of a plastic. For example, about high crystallinity polylactic acid (A), it is preferred that this amount of heat of fusion is not less than 10J/g, and it is more preferred that it is not less than 12J/g. About a low crystal or amorphous polylactic acid (B), it is preferred that this amount of heat of fusion is less than 10 J/g, and when it is amorphism nature, the melting point is not observed.

[0026]As for a polylactic acid composition of this invention, it is preferred that high crystallinity polylactic acid (A), a low crystal, or amorphous polylactic acid (B) is included with a weight percentage of (A)/(B) = 10 / 90 - 90/10 although it changes also with crystallinity of (A) and (B). According to the purpose of use, optimal rate can be chosen from such the mixing ratio.

[0027]Although in particular a different crystalline mixing method or mixed equipment of polylactic acid (A) and polylactic acid (B) are not limited, what can be processed continuously is industrially advantageous and preferred. For example, in the case of a melting mixed method, it may pelletize, after supplying polylactic acid (A) and polylactic acid (B) to a monopodium or a 2 axis extrusion kneading machine simultaneously and carrying out melting mixing. Although suitably chosen as a melt extruding temperature in consideration of the melting point and the mixing ratio of biodegradable resin to be used, it is usually the range of 100-250 \*\*.

[0028]Using this mixed pellet, with a conventional method An injection molding article, an extrusion cast, The cast of a vacuum pressure sky cast, a blow molding article, fiber, multifilament, a monofilament, a rope, a net, textiles, knitting, a nonwoven fabric, a film, a sheet, a lamination, a container, foam, several kinds of parts, and others can be obtained. Or molding directly is also possible after carrying out melting mixing, without once pelletizing. It can also use as adhesives or a binder.

[0029]In the polylactic acid composition in this invention, if needed A conventionally publicly known plasticizer, Various additive agents, such as an antioxidant, a thermostabilizer, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, paints, colorant, various fillers, a spray for preventing static electricity, mold lubricant, perfume, lubricant, fire retardant, a foaming agent, a bulking agent, antibacterial properties and an antifungal agent, and a nucleation agent, may be blended.

[0030]Since according to the polylactic acid composition of this invention said storage modulus (E') migrates to at least 30 \*\* temperature requirement, and is stabilized below in  $6 \times 10^6$  Pa and it has what is called a "rubber-like flat part" on the temperature dependence curve of a storage modulus (E'), It not only has biodegradability, but it is suitable for the use of a film, mold goods, adhesives, etc. as thermoplastic elastomer which is excellent in molding workability.

[0031]

[Working example]Hereafter, an embodiment explains this invention still more concretely. In an embodiment, a polystyrene reduced property by GPC analysis shows weight average molecular weight (Mw) of a polymer. Measurement of a dynamic storage modulus (E') was performed according to an examination (the JIS-K7198B method) on the temperature dependence of dynamic viscoelasticity. Measurement of a dynamic storage modulus (E') was performed

according to an examination (the JIS-K7198B method) on the temperature dependence of dynamic viscoelasticity. The melting point and its amount of melting endothermics were measured in a heating rate of 5 °C / min. with a scanning differential calorimeter (DSC). Optical purity of polylactic acid is the bottom in fixed quantity by high performance chromatography (HPLC).

[0032][Embodiment 1] 20 weight % of high crystalline polylactic acid ("Lacty" By Shimadzu, OP = following PLA1 is called 98.0%), Polylactic acid of amorphism nature ("Lacty" By Shimadzu, OP = 54.0%) The dry blend of 80 weight % called PLA2 below was carried out, and melting mixing was carried out for an average of 5 minutes with a 180 °C 2 axis kneading extrusion machine, and it extruded to strand shape, and cut from a cap after water cooling, and the chip C1 of a polylactic acid composition (PLA3 is called below) was obtained.

[0033]As a result of measuring DSC of the obtained chip C1, as for 49 °C and crystallization temperature, 170 °C and the amount of heat of fusion of 137.5 °C and the melting point were [ glass transition temperature ] 12.2 J/g. As a result of measuring GPC, weight average molecular weight was 92,000. After carrying out vacuum drying of the chip C1 at 80 °C and making it an absolute dry condition, a die temperature was kept at 25 °C and a business-card large plate (1-mm thickness) was obtained by injection moulding. A business-card large plate of the obtained 1-mm thickness was cut down 10 mm x 50 mm in the shape of a strip of paper, and a dynamic storage modulus (E') in an examination (the JIS K7187B method) on the temperature dependence of dynamic viscoelasticity was measured. [0034]The [comparative example 1] As a result of measuring DSC of PLA1 used in Embodiment 1, as for 59 °C and crystallization temperature, 173 °C and the amount of heat of fusion of 97 °C and the melting point were [ glass transition temperature ] 47.1 J/g. As a result of measuring GPC, weight average molecular weight was 143,000. After carrying out vacuum drying of PLA1 at 80 °C and making it an absolute dry condition, a die temperature was kept at 25 °C and a business-card large plate (1-mm thickness) was obtained by injection moulding. A business-card large plate of the obtained 1-mm thickness was cut down 10 mm x 50 mm in the shape of a strip of paper, and a dynamic storage modulus was measured like Embodiment 1. [0035]The [comparative example 2] As a result of measuring DSC of PLA2 used in Embodiment 1, as for glass transition temperature, 47 °C, crystallization temperature, and the melting point were not observed. As a result of measuring GPC, weight average molecular weight was 115,000. After carrying out vacuum drying of PLA2 at 40 °C and making it an absolute dry condition, a die temperature was kept at 25 °C and a business-card large plate (1-mm thickness) was obtained by injection moulding. Molding workability was also good. A business-card large plate of the obtained 1-mm thickness was cut down 10 mm x 50 mm in the shape of a strip of paper, and a dynamic storage modulus was measured like Embodiment 1. [0036]A measurement result of a dynamic storage modulus (E') is shown in drawing 1. From this result, in Embodiment 1, a dynamic storage modulus was stable near  $1 \times 10^6$  Pa among 100 to 135 °C, and a rubber-like flat part was observed. In the comparative example 1, an elastic modulus became high above 80 °C, and an elastic modulus fell gradually above 80 °C according to the comparative example 2, and, as for neither, a rubber-like flat part was observed by  $10^5 - 10^7$  Pa.

[0037]

[Effect of the Invention]In this invention, it migrates to at least 30 °C temperature requirement, and is stabilized below in  $6 \times 10^6$  Pa, and the stable polylactic acid composition which has what is called a "rubber-like flat part" on the temperature dependence curve of a storage modulus (E') is provided. This polylactic acid composition is excellent in molding processability, and can extend the field of the invention of the biodegradable plastic product which uses polylactic acid.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a graph which shows the measurement result of a dynamic storage modulus.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

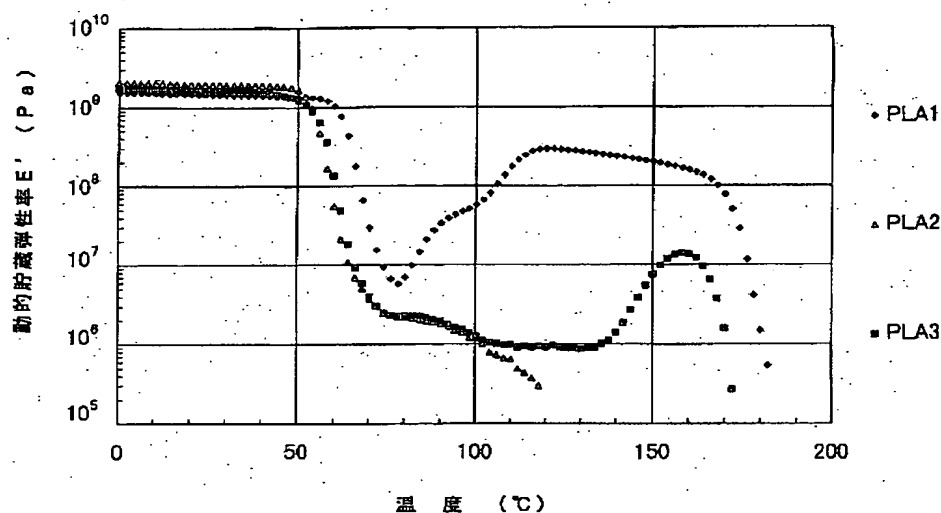
3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302521

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 67/04

Z A B

C 0 8 L 67/04

Z A B

C 0 9 J 167/04

C 0 9 J 167/04

// C 0 8 J 5/00

C F J

C 0 8 J 5/00

C F J

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-131324

(22) 出願日

平成10年(1998)4月23日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 浦山 裕司

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

株式会社島津製作所三条工場内

(72) 発明者 金森 健志

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

株式会社島津製作所三条工場内

(72) 発明者 石原 二郎

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

株式会社島津製作所三条工場内

(74) 代理人 弁理士 岡田 正広

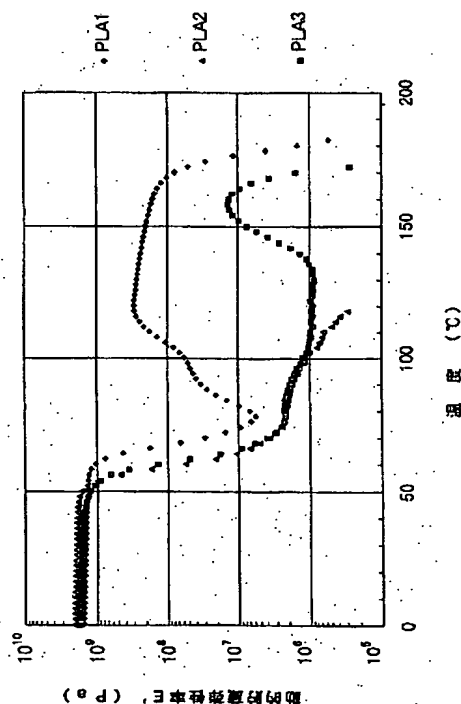
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸組成物およびその成型品

(57) 【要約】

【課題】 生分解性樹脂であるポリ乳酸であって、成形加工性に優れたポリ乳酸組成物を提供する。

【解決手段】 高結晶性ポリ乳酸(A)と低結晶性または非晶性ポリ乳酸(B)とを(A)/(B)=10/90~90/10の重量割合で含み、動的粘弾性の温度依存性に関する試験(JIS-K7198B法)での貯蔵弾性率が、少なくとも30℃の温度範囲にわたって、 $6 \times 10^6$  Pa以下で、 $\pm 0.5 \times 10^6$  Paの範囲で安定しているポリ乳酸組成物 貯蔵弾性率(E')の温度依存性曲線にいわゆる「ゴム状平坦部」を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 動的粘弾性の温度依存性に関する試験（JIS-K7198B法）での貯蔵弾性率が、少なくとも30℃の温度範囲にわたって、 $6 \times 10^6$  Pa以下で安定しているポリ乳酸組成物

【請求項2】 前記貯蔵弾性率が、 $6 \times 10^6$  Pa以下で、 $\pm 0.5 \times 10^6$  Paの範囲で安定している、請求項1記載のポリ乳酸組成物

【請求項3】 高結晶性ポリ乳酸（A）と、低結晶性または非晶性ポリ乳酸（B）とからなる、請求項1又は2項に記載のポリ乳酸組成物

【請求項4】 プラスチックの転移温度測定方法（JIS-K7121）による融点における融解熱量が、高結晶性ポリ乳酸（A）について10 J/g以上であり、かつ低結晶性または非晶性ポリ乳酸（B）について10 J/g未満である、請求項3に記載のポリ乳酸組成物

【請求項5】 高結晶性ポリ乳酸（A）と低結晶性または非晶性ポリ乳酸（B）が、 $(A)/(B) = 10/90 \sim 90/10$ の重量割合で含む、請求項3又は4項に記載のポリ乳酸組成物

【請求項6】 請求項1～5項のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸組成物よりなる射出成型品、押出し成型品、真空圧空成型品、ブロー成型品、繊維、マルチフィラメント、モノフィラメント、ロープ、網、織物、編み物、不織布、フィルム、シート、ラミネート、容器、発泡体、各種部品、又はその他の成型品。

【請求項7】 請求項1～5項のうちのいずれか1項に記載のポリ乳酸組成物よりなるよりなる接着剤又は粘着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも30℃の温度範囲にわたって、動的粘弾性の温度依存性に関する試験（JIS-K7198B法）での貯蔵弾性率（ $E'$ ）が $6 \times 10^6$  Pa以下で安定しているポリ乳酸組成物に関する。また、本発明は、このポリ乳酸組成物よりなる各種成型品、接着剤又は粘着剤にも関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、自然環境保護の見地から、自然環境中で分解する生分解樹脂重合体およびその成型品が求められ、ポリ乳酸などの脂肪族ポリエステル等の自然分解性樹脂の研究が活発に行われている。

【0003】ポリ乳酸は、光学活性中心を有する乳酸の重縮合体である。ポリ乳酸は、このポリマーを構成する乳酸の光学純度によりその結晶性が異なる。光学純度が高いポリ乳酸すなわち結晶性の高いポリ乳酸は、50℃以下の領域ではガラス状態で弾性率は高いが、ガラス転移温度を超えるとゴム状態に変わり弾性率が下がる。その転移領域を超えると次第に結晶化し再び弾性率が上がり、ゴム状態が維持されない

【0004】一方、光学純度が低いポリ乳酸すなわち非晶性のポリ乳酸は、50℃以下の領域ではガラス状態で弾性率は高いが、ガラス転移温度を超えるとゴム状態が維持できず大きく弾性率が低下し加工性に劣る

【0005】単一ポリマーでは光学純度を微細に調整しても、弾性率の温度依存性についてゴム状平坦部を得ることが難しいことは既に知られている（高分子学会予稿集、第46巻、第14号、3865～3866ページ（1997））。そのため、単一ポリマーでは、成形加工時の加工温度域が狭いなど加工性が低い また、接着剤あるいは粘着剤として利用しにくい。このような現状において、成形加工性に優れたポリ乳酸が要望されていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、生分解性樹脂であるポリ乳酸であって、成形加工性に優れたポリ乳酸組成物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、結晶性の異なる2種のポリ乳酸をブレンドすることにより、動的粘弾性の温度依存性に関する試験（JIS-K7198B法）の貯蔵弾性率（ $E'$ ）が60℃以上で安定したゴム状平坦部を有する組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0008】すなわち、本発明のポリ乳酸組成物は、動的粘弾性の温度依存性に関する試験（JIS-K7198B法）での貯蔵弾性率（ $E'$ ）が、少なくとも30℃の温度範囲にわたって、 $6 \times 10^6$  Pa以下で安定しているポリ乳酸組成物である。ここで、「 $6 \times 10^6$  Pa以下で安定」とは、前記貯蔵弾性率が、 $6 \times 10^6$  Pa以下で、 $\pm 0.5 \times 10^6$  Paの範囲で安定していることを意味する。

【0009】また、ポリ乳酸の成形加工性の観点から、少なくとも30℃の温度範囲にわたって、貯蔵弾性率（ $E'$ ）が安定していることが必要である。好ましくは35℃以上の温度範囲にわたって、貯蔵弾性率（ $E'$ ）が安定していることである。

【0010】このように、貯蔵弾性率（ $E'$ ）の温度依存性曲線にいわゆる「ゴム状平坦部」を有することにより、本発明のポリ乳酸組成物は、生分解性を有するのみならず、熱可塑性エラストマーとしてフィルム、成型品、接着剤などの用途にも適するものとなる。

【0011】このようなポリ乳酸組成物は、光学純度の異なる高結晶性ポリ乳酸（A）と、低結晶性または非晶性ポリ乳酸（B）とからなるポリ乳酸組成物であり、生体内吸収性や生分解性などの特徴を有する。

【0012】本発明において、ポリ乳酸（A）及びポリ乳酸（B）は、実質的にL-乳酸及び／又はD-乳酸由来のモノマー単位のみで構成されるポリマーである。ここで「実質的に」とは、本発明の効果を損なわない範囲

で、L-乳酸又はD-乳酸に由来しない、他の共重合モノマー単位を含んでいても良いという意味である。ポリ乳酸(A)及びポリ乳酸(B)中における他の共重合モノマー単位は、一般に20モル%程度までの量が好ましい。

【0013】このような他の共重合モノマー成分としては、乳酸モノマー又はラクチドと共重合可能な他のモノマー成分であり、2個以上のエステル結合形成性の官能基を持つジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等；及びこれら種々の構成成分より成る各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネート等が挙げられる。

【0014】ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。

【0015】多価アルコールとしては、ビスフェノールにエチレンオキシドを付加反応させたものなどの芳香族多価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、グリセリン、ソルビタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのエーテルグリコール等が挙げられる。

【0016】ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸、その他特開平6-184417号公報に記載されているもの等が挙げられる。

【0017】ラクトンとしては、グリコリド、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、δ-ブチロラクトン、β-またはγ-ブチロラクトン、ピバロラクトン、δ-バレロラクトン等が挙げられる。

【0018】ポリ乳酸(A)及びポリ乳酸(B)の製造方法としては、既知の任意の重合方法を採用することができる。最も代表的に知られているのは、乳酸の無水環状二量体であるラクチドを開環重合する方法(ラクチド法)であるが、乳酸を直接縮重合しても構わない。重合反応には、通常オクチル酸スズ等の有機スズ化合物が用いられる。

【0019】また、ポリ乳酸(A)及びポリ乳酸(B)の分子量としては、重量平均分子量で、50,000~1,000,000の範囲が好ましい。かかる範囲を下回ると機械特性等が十分発現されず、上回る場合は加工性に劣る傾向がある。

【0020】ポリ乳酸が、L-乳酸に由来するモノマー単位のみからなる場合又はD-乳酸に由来するモノマー単位のみからなる場合には、重合体は結晶性で高融点を有し、本発明において、高結晶性ポリ乳酸(A)として用いられる。

【0021】また、L-乳酸、D-乳酸由来のモノマー単位の比率(L/D比と略称する)を変化させることにより、ポリ乳酸(A)の結晶性・融点を自在に調節することができるので、用途に応じ、実用特性を制御することが可能になる。

【0022】一方、ポリ乳酸が、ポリマーを構成する乳酸の光学純度が低い場合には、重合体は結晶性が低い、あるいは融点をもたず、本発明において、低結晶性または非晶性ポリ乳酸(B)として用いられる。

【0023】このように、ポリ乳酸の結晶性は、ポリマーを構成する乳酸の光学純度と密接に関連する。例えば、高結晶性ポリ乳酸(A)は、光学純度80%以上であり、好ましくは光学純度90%以上である。低結晶性または非晶性ポリ乳酸(B)は、光学純度80%未満であり、好ましくは光学純度70%未満である。

【0024】ポリ乳酸の光学純度(以下OPと略称する)は次式で計算される。

$$OP(\%) = 100 \times ([L] - [D]) / ([L] + [D]) \quad \text{又は、}$$

$$OP(\%) = 100 \times ([D] - [L]) / ([L] + [D])$$

ここで、[L]はポリ乳酸のL-乳酸モル濃度、[D]はポリ乳酸のD-乳酸モル濃度を表わす。

【0025】また、ポリ乳酸の結晶性は、プラスチックの転移温度測定方法(JIS-K7121)による融点における融解熱量にも関係する。例えば、高結晶性ポリ乳酸(A)については、この融解熱量が10J/g以上であることが好ましく、12J/g以上であることがより好ましい。低結晶性または非晶性ポリ乳酸(B)については、この融解熱量が10J/g未満であることが好ましく、非晶性の場合には、融点は観測されない。

【0026】本発明のポリ乳酸組成物は、高結晶性ポリ乳酸(A)と低結晶性または非晶性ポリ乳酸(B)を、(A)、(B)の結晶性によっても異なるが、(A)/(B)=10/90~90/10の重量割合で含むことが好ましい。このような混合割合の中から、使用目的に応じて最適の割合を選択することができる。

【0027】結晶性の異なるポリ乳酸(A)とポリ乳酸(B)との混合方法や混合装置は、特に限定されないが、連続的に処理できるものが工業的に有利で好ましい。例えば溶融混合法の場合は、ポリ乳酸(A)とポリ乳酸(B)を同時に単軸又は二軸押出し混練機に供給し溶融混合した後、ペレット化して良い。溶融押出し温度としては、使用する生分解性樹脂の融点及び混合比率を考慮して、適宜選択するが、通常100~250℃の範囲である。

【0028】この混合ペレットを用いて、常法により、射出成型品、押出し成型品、真空圧空成型品、ブロー成型品、繊維、マルチフィラメント、モノフィラメント、ロープ、網、織物、編み物、不織布、フィルム、シー

ト、ラミネート、容器、発泡体、各種部品、その他の成型品を得ることができる。あるいは、一旦ペレット化することなく、熔融混合した後、直接成型することも可能である。また、接着剤又は粘着剤として用いることもできる。

【0029】本発明におけるポリ乳酸組成物には、必要に応じて、従来公知の可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、各種フィラー、帯電防止剤、離型剤、香料、滑剤、難燃剤、発泡剤、充填剤、抗菌・抗カビ剤、核形成剤等の各種添加剤を配合しても良い。

【0030】本発明のポリ乳酸組成物によれば、前記貯蔵弾性率( $E'$ )が、少なくとも30℃の温度範囲にわたって、 $6 \times 10^6$  Pa以下で安定し、貯蔵弾性率( $E'$ )の温度依存性曲線にいわゆる「ゴム状平坦部」を有するので、生分解性を有するのみならず、成形加工性に優れた熱可塑性エラストマーとして、フィルム、成形品、接着剤などの用途にも適する。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。実施例において、重合体の重量平均分子量( $M_w$ )はGPC分析によるポリスチレン換算値で示す。動的貯蔵弾性率( $E'$ )の測定は、動的粘弾性の温度依存性に関する試験(JIS-K7198B法)に準じて行った。動的貯蔵弾性率( $E'$ )の測定は、動的粘弾性の温度依存性に関する試験(JIS-K7198B法)に準じて行った。また、融点及びその熔融吸熱量は走査型示差熱量計(DSC)により、昇温速度5℃/minにて測定した。またポリ乳酸の光学純度は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により定量した。

【0032】【実施例1】結晶性の高いポリ乳酸((株)島津製作所製「ラクティ」、OP=98.0%、以下PLA1と称する)20重量%と、非晶性のポリ乳酸((株)島津製作所製「ラクティ」、OP=54.0%、以下PLA2と称する)80重量%とをドライブレンドし、180℃の二軸混練押出機にて平均5分間熔融混合し、口金よりストランド状に押出し、水冷後、切断しポリ乳酸組成物(以下PLA3と称する)のチップC1を得た。

【0033】得られたチップC1のDSCを測定した結果、ガラス転移温度は49℃、結晶化温度は137.5℃、融点は170℃、融解熱量は12.2 J/gであった。また、GPCを測定した結果、重量平均分子量は、92,000であった。チップC1を80℃で真空乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度を25℃に保ち、射出

成形により名刺大プレート(1mm厚)を得た。得られた1mm厚の名刺大プレートを10mm×50mmの短冊状に切り出し、動的粘弾性の温度依存性に関する試験(JIS-K7187B法)での動的貯蔵弾性率( $E'$ )を測定した。

【0034】【比較例1】実施例1で用いたPLA1のDSCを測定した結果、ガラス転移温度は59℃、結晶化温度は97℃、融点は173℃、融解熱量は47.1 J/gであった。また、GPCを測定した結果、重量平均分子量は、143,000であった。PLA1を80℃で真空乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度を25℃に保ち、射出成形により名刺大プレート(1mm厚)を得た。

得られた1mm厚の名刺大プレートを10mm×50mmの短冊状に切り出し、実施例1と同様に動的貯蔵弾性率を測定した。

【0035】【比較例2】実施例1で用いたPLA2のDSCを測定した結果、ガラス転移温度は47℃、結晶化温度及び融点は観測されなかった。また、GPCを測定した結果、重量平均分子量は、115,000であった。PLA2を40℃で真空乾燥し、絶乾状態にした後、金型温度を25℃に保ち、射出成形により名刺大プレート(1mm厚)を得た。成形加工性も良好であった。得られた1mm厚の名刺大プレートを10mm×50mmの短冊状に切り出し、実施例1と同様に動的貯蔵弾性率を測定した。

【0036】動的貯蔵弾性率( $E'$ )の測定結果を図1に示す。この結果より、実施例1では、100℃から135℃の間で動的貯蔵弾性率が $1 \times 10^6$  Pa付近で安定しており、ゴム状平坦部が観測された。

比較例1では、80℃以上で弾性率が高くなり、また比較例2では、80℃以上で弾性率が徐々に低下して、いずれも $10^5 \sim 10^7$  Paにゴム状平坦部は観測されなかった。

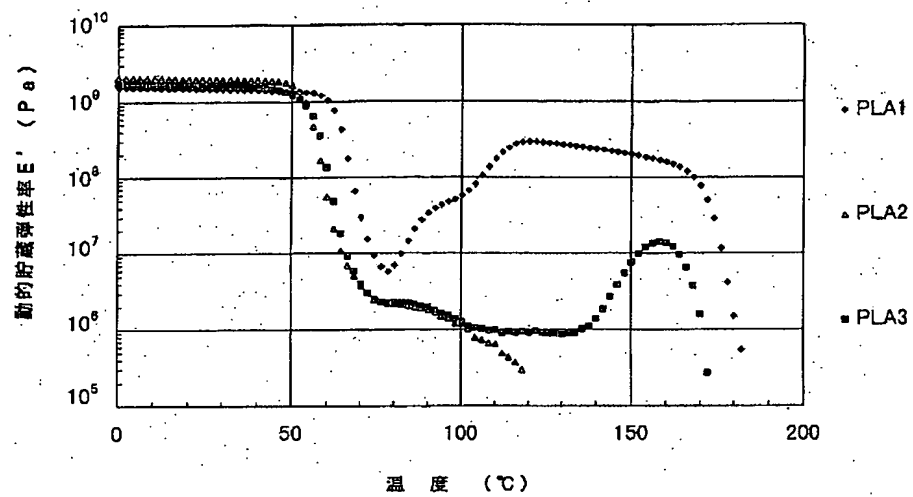
【0037】

【発明の効果】本発明では、少なくとも30℃の温度範囲にわたって、 $6 \times 10^6$  Pa以下で安定し、貯蔵弾性率( $E'$ )の温度依存性曲線にいわゆる「ゴム状平坦部」を有する安定したポリ乳酸組成物が提供される。このポリ乳酸組成物は、成型加工性に優れ、ポリ乳酸を使用した生分解性プラスチック製品の利用分野を広げることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 動的貯蔵弾性率の測定結果を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小関 英一  
京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地  
株式会社島津製作所三条工場内